

RELACION ENTRE LAS CARACTERISTICAS DE CALIDAD Y LAS MEDIDAS DE ESTABILIDAD RANCIMAT EN ACEITES DE OLIVA

J. Papaseit Totosaus

*Serveis Tècnics d'Assessorament i Control
Roger de Belfort, 14 - 43202 Reus*

P. Cabré Cabré

*Departamento Técnico - Norasa
Conde de Toreno, 52 - Gijón*

RESUMEN

Se estudian en diversos tipos de aceites de oliva las medidas de la susceptibilidad a la degradación oxidativa. Las muestras son escogidas en función de la calidad de los aceites, de la procedencia y del

proceso de extracción.

Palabras clave:

Estabilidad oxidativa
Oliva (aceite)
Calidad

ABSTRACT

After an introduction about the characteristics of different olives oils of Aragon and Catalonia, the relation between the

Rancimat stability and their chemical characteristics (acid value, peroxid value, K_{270}) and fatty acid composition are reported.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceites de oliva virgen destacan por su buena resistencia a la degradación oxidativa. Esta degradación se manifiesta en su etapa incipiente por alteraciones de las propiedades organolépticas (rancidez), generándose productos de descomposición del mismo aceite: peróxidos orgánicos, alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos (4).

La oxidación se desarrolla por la acción de los procesos enzimáticos y químicos. Los procesos químicos son activados por el efecto del oxígeno atmosférico disuelto en el aceite, y son catalizados por factores como el aumento de la temperatura y la exposición a la radiación luminosa. El proceso bioquímico está condicionado por el contenido en materias orgánicas y agua,

emulsionados o sedimentados en el aceite; estas materias constituyen un medio de cultivo óptimo para el crecimiento de microorganismos que pueden ocasionar un proceso fermentativo.

El control del estado oxidativo de los aceites puede determinarse por métodos estáticos o dinámicos. Entre los primeros destaca el índice de peróxidos como medición analítica del grado de oxidación en el momento del análisis, mientras que los métodos dinámicos permiten obtener medidas de la resistencia a la oxidación del aceite (2, 5).

En este trabajo se utiliza el Rancimat E-617 de Metrohm para obtener las medidas de estabilidad dinámica. El método analítico consiste en someter la muestra de aceite a una oxidación forzada mediante una corriente de aire seco y filtrado y a una temperatura definida; pasado un tiempo de inducción, t_i , se desprenden componentes de degradación volátiles, mayoritariamente ácido fórmico (4), que son retenidos en una trampa de agua y que se registran automáticamente mediante lecturas de la conductividad en función del tiempo.

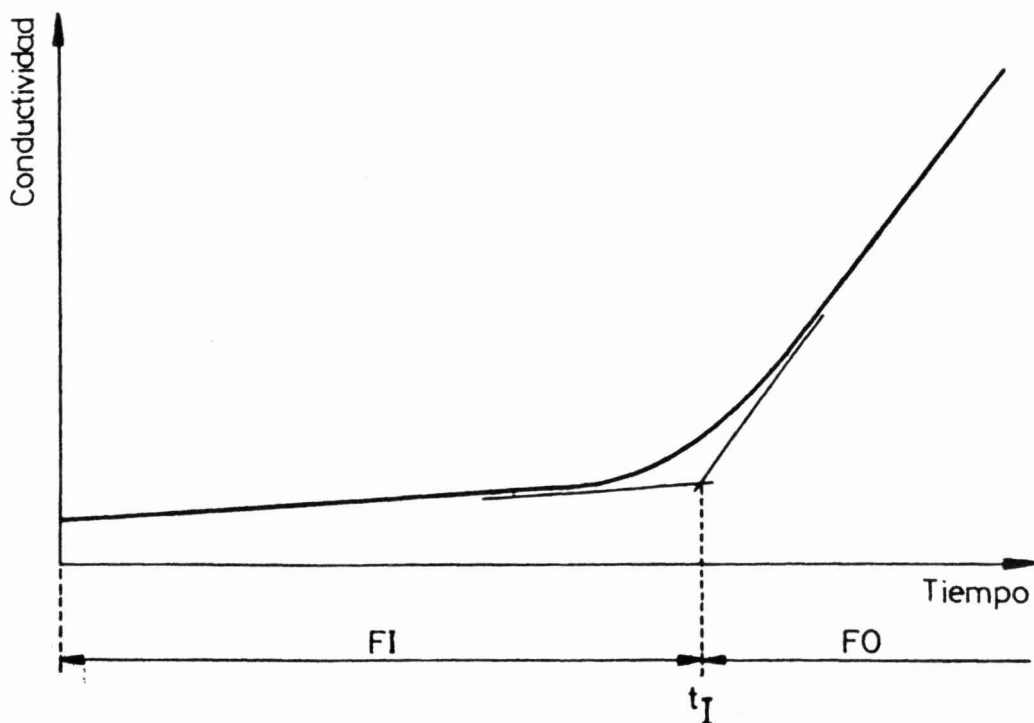


Figura 1.— Representación de la variación de la conductividad en función del tiempo

Fi: fase de inducción

Fo: fase de oxidación

t_i : tiempo de inducción

La representación gráfica (Figura 1) de las lecturas automáticas de la conductividad nos permite determinar el tiempo, t_i , en que cada muestra soporta las condiciones forzadas de oxidación. El tiempo t_i no

es sólo una buena indicación de la estabilidad a la oxidación del aceite, sino también del estado momentáneo de la calidad del mismo.

2. MATERIALES Y MÉTODO

2.1. Origen y descripción de las muestras.

Las muestras de aceite estudiadas son productos de la campaña oleícola 87/88, de almazaras de comarcas varias: *Montsià*, *Bajo Aragón* y *Denominación de Origen Siurana*.

En la comarca *Montsià*, situada en la zona Sur de la provincia de Tarragona, el olivar representa el principal cultivo, si nos atenemos al número de hectáreas. Las variedades son autóctonas: farga, morruda y sevillanca. La climatología es típica mediterránea, con una pluviometría anual de 600 l/m², un déficit hídrico acusado en los meses de verano, heladas poco frecuentes y vientos NO.

El *Bajo Aragón* es la comarca que abarca la zona que rodea Alcañiz y linda con el País Valencià y Catalunya. Las tierras son elevadas, con una altitud que va de los 400 a los 800 metros y con un territorio accidentado; la climatología tiene un fuerte componente continental, con temperaturas extremas en verano e invierno, y pluviometría escasa, menos de 400 l/m² año. La zona olivarera es famosa por sus buenos aceites que provienen de una buena variedad de olivos empelte.

La *Denominación de Origen Siurana* abarca las comarcas de Baix Camp y Priorat y parte de otras limítrofes (Ribera d'Ebre, Alt Camp y Tarragonès); el clima es mediterráneo en la mayor parte de la zona, con una influencia continental a medida que aumenta la separación del litoral. La variedad de aceituna arbequina carac-

teriza la producción e imprime en los aceites una singularidad que los hace muy apreciados en los mejores mercados internacionales. Ateniéndonos al olivar, a la producción y al tipo de aceite, apreciamos dos zonas de producción diferenciadas: la *Demarcación Siurana Camp*, con pluviometría anual media de la zona de 530 l/m² y una producción media de 280 kg de aceite por ha y la *Demarcación Siurana Montsant-Priorat*, con un bajo índice pluviométrico (menos de 450 l/m² y año), que se acusa en verano por la disminución de humedad relativa, condicionamientos ambos que marcan una productividad inferior, alrededor de 156 kg de aceite por ha y condicionan un aceite con características propias (7).

Las almazaras que han proporcionado las muestras de aceite son de las poblaciones de Riudoms, Vinyols i Arcs, Maspujols, Riudecanyes, Mont-roig del Camp, Montbrió del Camp, Castellvell, Riudecols, Almoher, La Selva del Camp, Ulldemolins, La Palma d'Ebre, Valljunquera y Ulldemolins. Creemos que los aceites que obtienen representan significativamente las producciones de las zonas de estudio. Dependiendo del sistema de extracción, los aceites obtenidos los denominamos de la siguiente manera: *Aceite máquina*, aceite procedente de sistema discontinuo, extracción selectiva (Palacín) y decantación natural; *Aceite prensa*, aceite procedente del sistema discontinuo, la extracción es forzada (capacho y prensa hidráulica) y decantación natural; *Aceite tipo único*, acei-

te procedente de sistema discontinuo, suprimida la producción de aceite tipo máquina, toda la extracción es forzada (capacho y prensa hidráulica) y decantación natural; *Aceite tipo único, sistema continuo*, sistema de extracción continuo a temperatura elevada (46°C temp. de pasta oleosa y 38°C temp. mosto oleoso), extracción forzada (Decanter) y decantación forzada (centrifugación del mosto) (Pieralisi) (7).

2.2. *Análisis de los aceites*

La calidad del aceite es determinada por datos analíticos, fruto de determinaciones físico-químicas varias y de datos descriptivos de las características organolépticas.

2.2.1. Parámetros convencionales de calidad

a) *Análisis sensorial*. Se estructura a partir de apreciaciones visuales, olfativas y gustativas, emitiéndose unas descripciones de las características peculiares para cada muestra, y se da un juicio global de la calidad. Los vocablos descriptivos se ajustan al Método Internacional para la evaluación organoléptica del aceite de oliva virgen y a propuestas varias unificadas, con el fin de conseguir una medida del juicio sensorial (3, 8).

b) *Análisis químico-físicos*. Determinaciones del grado de acidez, índice de peróxidos y absorción al U.V. (K_{270}). Todas ellas son características físico-químicas prescritas por la Reglamentación técnico-sanitaria de los aceites de oliva (6).

2.2.2. Composición total en ácidos grasos

La determinación de la composición de los ácidos grasos de los aceites se realiza por la técnica de la cromatografía gaseo-

sa (1). El conocimiento de la composición de los ácidos grasos de los aceites los diferencia y caracteriza según la zona de producción. Esta caracterización no es constante, y varía según la producción de cada campaña.

2.2.3. Medidas de la estabilidad Rancimat a la oxidación

Las determinaciones se obtienen de los correspondientes gráficos de la conductividad en función del tiempo, utilizando el Rancimat E-617 de Metrohm, que permite operar con 6 muestras simultáneamente; en este estudio se analizaron en cada ciclo 3 aceites por duplicado.

Previamente se determinó la temperatura de trabajo a fin de obtener los tiempos de inducción t_i comprendidos entre 3 y 12 horas, según criterios establecidos (10). Las muestras K_2 y P_2 se analizaron a 100°C, 110°C, 120°C y 130°C. Los resultados se expresan en la Tabla I. Por cada 10°C de aumento de temperatura, el t_i se reduce aproximadamente a la mitad (5). Para este tipo de aceites se opta por analizar la estabilidad a 120°C.

TABLA I
MEDIDAS DE LA ESTABILIDAD RANCIMAT,
EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

Muestra	100°C	110°C	120°C	130°C
K_2	10,45	5,30	2,60	1,45
P_2	29,75	14,50	7,30	3,80

El caudal de aire se fija en 20 l/h. Sus variaciones influyen más en la forma de la gráfica que en el t_i .

Se toman para cada determinación 2,5 g de aceite, previamente filtrado. Se pasa el

aceite al vaso de reacción y se introduce en el bloque calefactor durante 10 minutos para su precalentamiento. Se conecta el vaso de absorción, el suministro de aire y el registro de la conductividad, éste últi-

mo a una frecuencia de 1 medida cada 2 minutos para cada muestra. Una vez se ha producido la inflexión de todas las gráficas, se determina el t_i por el método de las tangentes.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Consideraciones sobre la calidad de los aceites: características organolépticas

Se demuestra en la práctica que los índices convencionales (acidez, índice de peróxidos y absorción al U.V.) son insuficientes para establecer un control valorativo aceptable de la calidad de los aceites. Para determinar una valoración definitiva de la calidad mencionada necesitamos, por el momento, de resultados significativos de un buen análisis sensorial. De los aceites estudiados, que son representativos de las distintas procedencias escogidas, se exponen en este apartado las anotaciones descriptivas de los diferentes atributos organolépticos característicos determinados.

Aceite Montsià: aceite atrojado, rancio, terroso. La clasificación global es de aceite lampante. El flavor es propio del aceite obtenido de aceitunas que han sufrido un proceso fermentativo de oxidación fuerte, sea por un amontonamiento prolongado o por sistemas poco cuidados de recogida (aceitunas recogidas de tierras embarradas y no lavadas).

Aceite del Bajo Aragón: aceite de color amarillo oro, limpio de paladar, sin defecto de olfato y de gusto, predomina el frutado maduro, tendencia a dulce que da la sensación de suavidad, gustativamente es persistente y redondo, término de equilibrio y plenitud. La calificación global es de aceite extra virgen frutado, maduro y doble.

Aceite Siurana: aceite fragante y frutado con nervio. Distinguido por su variedad y calidad de aromas que producen sensaciones olfativas agradables; son aceites característicos por su vivacidad y carácter, y provocan unas excitaciones gustativas pronunciadas, agradables y persistentes. En la zona *Siurana Camp*, el frutado es delicado y de gran finura. En la zona *Siurana Priorat-Montsant* el frutado es denominado «mascle» (características organolépticas muy intensas, que producen sensaciones poco suaves, llegando a veces a ser astringente); es aceite de muy buena calidad, con olores y gustos concentrados que lo hacen apropiado para encabezar otros tipos de aceites.

Se incluyen unas muestras de aceite refinado R_1 y R_2 , caracterizados por ser inodoros e insípidos. Las muestras B_3 (Tabla II) y U_4 (Tabla III) son muestras de aceite que proviene de aceitunas heladas, el frutado es apagado y los matices sensoriales de la calidad son devaluados globalmente.

Según el sistema de extracción, el *aceite máquina* corresponde al aceite de óptima calidad: muy aromático, frutado intenso y persistente. El aceite *pressa* es de gusto dulce, se nota su pastosidad, que da una sensación de plenitud y deja los órganos gustativos como si estuvieran recubiertos de sustancias espesas, pudiéndose apreciar el gusto a capacho. Los aceites tipo *continuo* son limpios de paladar, cocidos y tánicos: el cocido es el flavor propio de estos aceites, originado por un ex-

TABLA II
RESULTADOS ANALÍTICOS DE ACEITES DE OLIVA ESTUDIADOS
TIPOS Y PROCEDENCIAS INDICADAS

Tipo de aceite Procedencia	Continuo Montsià		Continuo Bajo Aragón			Aceite refinado comerciales	
Muestra Fecha	K ₁ 12/87	K ₂ 2/88	B ₁ 12/87	B ₂ 12/87	B ₃ 2/88	R ₁ 11/87	R ₂ 2/88
Índice acidez	5,00	3,30	0,15	0,18	0,35	0,10	0,18
K ₂₇₀	0,233	0,175	0,095	0,102	0,108	0,565	0,537
I. Peróxidos	23	21	10	12	15	3	3
Ácidos grasos							
C16	—	9,45	9,95	—	—	8,50	8,90
C16'	—	0,70	0,80	—	—	0,60	0,60
C18	—	2,30	1,17	—	—	2,70	2,40
C18'	—	76,00	76,10	—	—	72,50	75,15
C18''	—	10,05	9,60	—	—	13,45	10,50
C18'''	—	1,05	0,95	—	—	1,10	1,30
Medida estabilidad Rancimat 120°C							
E.R. (horas)	0,85	2,60	5,00	5,10	2,75	3,70	1,85

cesivo y prolongado calentamiento durante el termobato de la pasta y la decantación forzada.

3.2. *Índices analíticos de la calidad y medidas de estabilidad Rancimat (E. R.)*

En las Tablas II, III y IV se recogen los resultados de los índices determinados de calidad de los aceites, con especificación del tipo y origen, y sus respectivas medidas de estabilidad a la oxidación Rancimat.

Los resultados de las muestras de la zona Montsià, Tabla II, evidencian variaciones significativas de las medidas E.R. según el grado de acidez y los atributos organolépticos propios de dichos aceites.

Destacan en esta misma tabla los resultados superiores de las E.R. de las muestras B₁ y B₂, que corresponden a aceite del Bajo Aragón; la B₃ tiene la E.R. inferior, debido a que el aceite proviene de aceitunas que han sufrido heladas y parte de las mismas han sido recogidas del suelo. De las muestras de aceite refinado comercial R₁ y R₂, las distintas composiciones de los ácidos grasos inducen a pensar, en primera aproximación, en procedencias distintas del aceite de oliva virgen base, por lo que difícilmente se pueden comparar entre sí sus E.R.

Los aceites Siurana presentan unas E.R. superiores a los otros del estudio, sobresaliendo los resultados de las muestras Siurana Montsant. La mayor resistencia a la oxidación de estos aceites Siurana Montsant es debida a los contenidos su-

TABLA III

RESULTADOS ANALÍTICOS DE MUESTRAS DE ACEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEN,
REPRESENTATIVAS DE LA ZONA SIURANA MONTSANT

Tipo de aceite	Aceite tipo único			
	U ₁ 1/12/87	U ₂ 23/12/87	U ₃ 23/12/87	U ₄ 15/1/88
Muestra				
Fecha				
Índice acidez	0,35	0,40	0,34	0,30
K ₂₇₀	0,105	0,126	0,098	0,115
I. Peróxidos	6	4	5	7
Ácidos grasos				
C16	11,00	13,10	11,90	11,80
C16'	0,85	1,10	1,05	1,00
C18	2,15	2,30	2,10	2,15
C18'	76,60	72,60	74,50	74,50
C18''	7,75	9,70	8,50	8,60
C18'''	0,80	0,95	0,95	0,95
Medida estabilidad Rancimat 120°C				
E.R. (horas)	8,90	10,60	10,0	6,80

peiores de materias polifenólicas, que se aprecian en el análisis sensorial como muy significativos (9). La muestra U₄ corresponde a aceite procedente de aceitunas heladas; se diferencia de las otras U₁, U₂ y U₃ por su inferior E.R. y por sus características organolépticas, mientras que sus índices convencionales de calidad no pre-

sentan variaciones significativas.

No es posible establecer correspondencia de las E.R. con los contenidos en ácidos grasos, que posibilitan estadísticamente el control del origen. Por los datos expuestos, la procedencia del aceite condiciona la estabilidad a la oxidación del mismo en las zonas estudiadas.

CONCLUSIONES

El método de medida de resistencia a la oxidación Rancimat ofrece ventajas frente a otros métodos por su sencillez, por la fidelidad de los resultados y por la forma operativa del método que es continuo y automático.

Consideramos que las medidas E.R. representan una herramienta de utilidad en la objetivación de la calidad del aceite. Los valores analíticos convencionales de calidad contribuyen prácticamente poco al conocimiento de la estabilidad de los aceites

TABLA IV

RESULTADOS ANALÍTICOS DE MUESTRAS DE ACEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEN,
REPRESENTATIVAS DE LA ZONA SIURANA CAMP

Tipo de aceite	Máquina			Prensa		Continuo		
Muestra Fecha	M ₁	M ₂	M ₃	P ₁	P ₂	C ₁	C ₂	C ₃
	1. ^a quincena de diciembre de 1987							
Índice acidez	0,36	0,35	0,35	0,60	0,50	0,20	0,14	0,13
K ₂₇₀	0,092	0,097	0,095	0,115	0,116	0,120	0,112	0,090
I. Peróxidos	4	3	5	4	5	5	4	5
Ácidos grasos								
C16	13,45	14,10	13,80	—	—	12,60	13,50	13,50
C16'	1,40	1,50	1,35	—	—	1,30	1,50	1,40
C18	1,85	1,70	2,00	—	—	1,95	1,95	1,90
C18'	70,95	69,50	70,70	—	—	72,10	71,05	70,85
C18''	10,20	10,80	10,40	—	—	9,70	10,10	10,25
C18'''	1,25	1,05	0,95	—	—	1,10	1,05	1,05
Medida estabilidad Rancimat 120°C								
E.R. (horas)	7,75	7,90	7,60	7,15	7,30	7,00	7,05	6,60

a la oxidación, y la zona de producción, con todos los condicionantes del olivar y del sistema de extracción, condiciona cla-

ramente las variaciones de E.R., que están en relación con las observaciones valorativas del examen organoléptico.

BIBLIOGRAFIA

1. A.O.A.C. - «Official Methods of Analysis». 28.060-28.065 - 12th Edition. Washington (1975).
2. A.O.C.S. - «Official Method Cd 12-57, Fat Stability, (Active Oxygen Method)», (revised 1981).
3. Consejo Oleícola Internacional - COI/T-20/Doc. n.º 3 (18/junio/1987).
4. DE MAN, J.M., FAN TIE y DE MAN, L.
5. «Formation of Short Chain Volatile Organic Acids in the Automated AOM Method», J. Am. Oil Chemist's Soc. 64 (1987), 993-996.
5. LÄUBLI, M.W. y BRUTTEL, P.A. - «Determination of the Oxidative Stability of fats and oils: Comparison between the active Oxygen Method (AOCS cd 12-57) and the Rancimat Method». J.

- Am. Oil Chemist's Soc. 63 (1986), 792-795.
6. Normas UNE - 55011 «Determinación Acidez libre»; 55023 «Determinación índice de peróxidos»; 55047 «Medida espectrofotométrica U.V.».
 7. PAPASEIT, J. - «Estudi de situació», C.R.D.O. Siurana (1984).
 8. PAPASEIT, J. - «El tast de l'oli», Unió-300 (Octubre 1987).
 9. VÁZQUEZ RONCERO, A., JANER DEL VALLE, C. y JANER DEL VALLE, M.L. - «Polifenoles naturales y estabilidad del aceite de oliva», Grasas y aceites, 26 (1975), 14-18.
 10. WOESTENBURG, W.J. y ZAALBERG, J. - «Determination of the oxidative Stability of Edible Oils-Interlaboratory test with the Automated Rancimat Method». Fette. Seifen. Anstrichmittel, 88 (1986), 53-56.ç.